

JP2002265986

CAS

L1 ANSWER 1 OF 1 HCA COPYRIGHT 2011 ACS on STN
 AN 137:234373 HCA <<LOGINID:SSSSLV01G:20111104>>
 TI Manufacture of fatty acid alkyl esters and glycerol by transesterification
 IN Kobayashi, Akio
 PA Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2002265986	A	20020918	JP 2001-73542	20010315 <--
PRAI JP 2001-73542		20010315		

AB The process involves transesterification of oils with alcs. using an alc. alkali contg. .ltoreq.1% water at 10-65.degree.. Adding 13 mL 4% methanolic KOH (water content 0.2%) to a tempura frying oil, heating 30 min at 40.degree., heating at 60.degree., and adding 0.1 vol% water gave a Me fatty acid ester, useful as fuel for a diesel engine.

WPI

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2011 THOMSON REUTERS on STN

AN 2003-159935 [200316] WPIX <<LOGINID:SSSSLV01G:20111104>>

DNC C2003-042000 [200316]

TI Manufacture of fatty acid alkyl ester and glycerol, for use as e.g.
alternative fuel and anti-freeze, involves transesterification of
alkali-containing alcoholic solution and fats and oils, at preset
conditions

DC D23; E17; H06; H07; H08

IN KOBAYASHI A

PA (KOBAYASHI) KOBAYASHI A

CYC 1

PIA JP 2002265986 A 20020918 (200316)* JA 12[0] <--

ADT ***JP 2002265986 A*** JP 2001-73542 20010315

PRAI JP 2001-73542 20010315

AB JP 2002265986 A UPAB: 20050528

NOVELTY - An alkali-containing alcoholic solution is added to fats and oils, and transesterified at 10-65 degreesC. The reaction mixture is phase-separated into alkylester phase (A) and glycerol phase (B). Phase-separation is carried out to alkylester phase (A-1) and aqueous phase (A-2) containing glycerol and alkali. Neutralization and phase-separation are carried out to (B-1) and (B-2). Glycerol is then recovered from (B-1).

DETAILED DESCRIPTION - An alkali-containing alcoholic solution of 1 weight% (wt.%) or less of moisture content is added to fats and oils, and transesterification is carried out at 10-65 degreesC. The phase-separation of the reaction mixture, containing fatty acid alkylester and glycerol produced by transesterification, is conducted to rough fatty acid alkylester phase (A) and rough glycerol phase (B) containing glycerol and fatty acid alkali metal salt. Phases (A) and (B) are then separated. 0.1-15 volume% of water is added to crude fatty acid alkylester obtained by separating phase (A). A phase separation is carried out to fatty acid alkylester phase (A-1), and an aqueous solution phase (A-2) containing glycerol and alkali which remains in the alkylester. Phases (A-1) and (A-2) are separated, and a fatty acid alkylester is recovered from phase (A-1). An acid is added to rough glycerol obtained from phase (B), or to a mixture of rough glycerol and aqueous solution obtained from phase (A-2). Neutralization and phase-separation are carried out to glycerol phase (B-1) and fatty acid phase (B-2). Glycerol phase (B-1) and fatty acid phase (B-2) are then separated. Glycerol or glycerol aqueous solution then is recovered from phase (B-1).

USE - For producing fatty acid alkylester, which is used as cutting oil, lubricating oil, rust-proof oil, light-oil alternative fuel and substitute energy for petroleum, and glycerol which is used as an anti-freeze agent .

ADVANTAGE - The manufacturing method efficiently produces purified fatty acid alkylester and glycerol, using a simple and economically viable process. Toxic substances in combustion exhaust is reduced, thus reducing health and environmental damage.

JAPIO

L7 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2011 JPO on STN

AN 2002-265986 JAPIO <<LOGINID:SSSSLV01G:20111104>>

TI METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTER AND GLYCERIN
IN KOBAYASHI AKIO

PA KOBAYASHI AKIO

PI ***JP 2002265986*** A 20020918 Heisei

AI JP 2001-73542 (JP2001073542 Heisei) 20010315

PRAI JP 2001-73542 20010315

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 2002

AB PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently producing a purified fatty acid alkyl ester and glycerin in simple facilities by the transesterification reaction between fats and oils and an alcohol with the use of an alkali as the catalyst.

SOLUTION: The method for producing a fatty acid alkyl ester and glycerin by subjecting fats and oils and an alcohol to transesterification reaction comprises a step of adding an alkali-containing alcohol solution having a water content of ≤ 1 wt.% to fats and oils to effect transesterification reaction at a reaction temperature of 10-65°C.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

PATBASE

Title

[EN] METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTER AND GLYCERIN

Abstract

Source: JP2002265986A [EN] PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently producing a purified fatty acid alkyl ester and glycerin in simple facilities by the transesterification reaction between fats and oils and an alcohol with the use of an alkali as the catalyst. SOLUTION: The method for producing a fatty acid alkyl ester and glycerin by subjecting fats and oils and an alcohol to transesterification reaction comprises a step of adding an alkali-containing alcohol solution having a water content of =1 wt.% to fats and oils to effect transesterification reaction at a reaction temperature of 10-65 Degrees Centigrade

ESPACENET

METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTER AND GLYCERIN

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently producing a purified fatty acid alkyl ester and glycerin in simple facilities by the transesterification reaction between fats and oils and an alcohol with the use of an alkali as the catalyst. **SOLUTION:** The method for producing a fatty acid alkyl ester and glycerin by subjecting fats and oils and an alcohol to transesterification reaction comprises a step of adding an alkali-containing alcohol solution having a water content of ≤ 1 wt.% to fats and oils to effect transesterification reaction at a reaction temperature of 10-65 deg.C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-265986

(P2002-265986A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 1 1 C 3/10		C 1 1 C 3/10	4 H 0 5 9
C 1 1 B 13/00		C 1 1 B 13/00	4 H 1 0 4
C 1 1 C 1/08		C 1 1 C 1/08	
// C 1 0 M 105/34		C 1 0 M 105/34	
C 1 0 N 40:22		C 1 0 N 40:22	
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-73542(P2001-73542)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 599154353

小林 昭雄

福島県いわき市東田町金子平1丁目20番地

(72) 発明者 小林 昭雄

福島県いわき市東田町金子平1丁目20番地

(74) 代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

Fターム(参考) 4H059 AA03 BA12 BA13 BA30 BB02

BB03 BC03 BC13 CA36 CA94

CA96 EA21

4H104 BB32A PA22

(54) 【発明の名称】 脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリを触媒として油脂をアルコールとエステル交換反応させて、精製された脂肪酸アルキルエステルとグリセリンを簡単な設備で効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 油脂とアルコールとをエステル交換反応させて脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを製造する方法において、油脂に含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を添加し、反応温度10～65℃でエステル交換反応させる工程含む脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油脂とアルコールとをエステル交換反応させて脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを製造する方法において、(1) 油脂に含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を添加し、反応温度10～65℃でエステル交換反応させる工程、(2) エステル交換反応により生成した脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを含有する反応混合物を粗脂肪酸アルキルエステル相(A)とグリセリン及び脂肪酸アルカリ金属塩を含む粗グリセリン相(B)とに相分離させる工程、(3) 相分離させた粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とを互いに分離する工程、(4) 分離した粗脂肪酸アルキルエステル相(A)から得られた粗脂肪酸アルキルエステルに、その0.1～1.5容量%の割合の水を添加して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と、粗脂肪酸アルキルエステル中に残留するグリセリン及びアルカリを含む水溶液相(A-2)とに相分離させる工程、(5) 相分離させた脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と水溶液相(A-2)とを互いに分離して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)から脂肪酸アルキルエステルを回収する工程、(6) 工程(3)で分離した粗グリセリン相(B)から得られた粗グリセリン、または該粗グリセリンと工程(5)で分離した水溶液相(A-2)から得られた水溶液との混合物に酸を加えて中和し、次いで、グリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とに相分離させる工程、及び(7) 相分離させたグリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とを互いに分離して、グリセリン相(B-1)からグリセリンまたはグリセリン水溶液を回収する工程を含む脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンの製造方法。

【請求項2】 工程(1)において、油脂として、予め加熱脱水処理した油脂を使用する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 工程(1)において、アルカリ含有アルコール溶液として、無水グレードのアルコールに固形のアルカリを1～1.2重量%の割合で溶解させた溶液を使用する請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 アルカリ含有アルコール溶液が、含水率1重量%以下のメタノールに固形の水酸化カリウムを溶解させた実質的に無水の溶液である請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 工程(1)において、油脂とアルコールとのエステル交換反応に必要とされる化学量論的モル数よりも3～1.5モル%過剰量のアルコールとなる量でアルカリ含有アルコール溶液を添加する請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 工程(2)において、反応混合物に、その0.01～5容量%の割合の水を添加して、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)との相分離を促進させる請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 工程(4)において、水を50容量%以

下のアルコールを含有する水溶液として添加する請求項1記載の製造方法。

【請求項8】 工程(5)で回収した脂肪酸アルキルエステルを35～70℃の温度に保持して静置した後、35℃未満の温度に冷却して、残留水分を沈降させて除去する付加的な精製工程を有する請求項1記載の製造方法。

【請求項9】 工程(7)で回収したグリセリン水溶液を活性白土層中を通して脱色し、透明なグリセリン水溶液を得る付加的な工程を有する請求項1記載の製造方法。

【請求項10】 工程(7)で回収したグリセリン若しくはグリセリン水溶液または工程(7)で回収したグリセリン水溶液を活性白土層中を通して脱色した透明なグリセリン水溶液を蒸留して、グリセリンを回収する付加的な工程を有する請求項1記載の製造方法。

【請求項11】 油脂とアルコールとをエステル交換反応させて脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを製造する方法において、(I) 油脂と含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液とを反応器に連続的に供給し、反応温度10～65℃、滞留時間5分間～24時間でエステル交換反応させる工程、(II) エステル交換反応により生成した脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとを含有する反応混合物を反応器から連続的に抜き出す工程、(III) 反応器から抜き出した反応混合物に遠心力を加えて、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)とグリセリン及び脂肪酸アルカリ金属塩を含む粗グリセリン相(B)とに相分離させる工程、及び(IV) 相分離させた粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とを互いに分離する工程からなる一連の工程を含む脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンの連続的な製造方法。

【請求項12】 工程(I)において、予め加熱脱水処理した油脂を使用する請求項11記載の製造方法。

【請求項13】 工程(I)において、アルカリ含有アルコール溶液として、含水率1重量%以下のメタノールに固形の水酸化カリウムを溶解させた実質的に無水の溶液を使用する請求項11記載の製造方法。

【請求項14】 工程(I)において、油脂とアルコールとのエステル交換反応に必要とされる化学量論的モル数よりも3～1.5モル%過剰量のアルコールとなる量でアルカリ含有アルコール溶液を使用する請求項11記載の製造方法。

【請求項15】 反応器として縦型反応槽を使用し、工程(I)では、縦型反応槽の下部から油脂とアルカリ含有アルコール溶液との混合物を供給し、そして、工程(II)では、縦型反応槽の上部から反応混合物を抜き出す請求項11記載の製造方法。

【請求項16】 工程(III)において、反応混合物に、その0.01～5容量%の割合の水を添加して、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)と

の相分離を促進させる請求項11記載の製造方法。

【請求項17】 工程(II)で抜き出した反応混合物を連続遠心分離器に供給し、連続遠心分離器により反応混合物に連続的に遠心力を加えて粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とに相分離させながら、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とを別々の流れとして連続的に抜き取ることにより、工程(III)及び(IV)を連続した工程として実施する請求項11記載の製造方法。

【請求項18】 工程(IV)で分離した粗脂肪酸アルキルエステル相(A)から得られた粗脂肪酸アルキルエステルに、その0.1～15容量%の割合の水を添加して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と、粗脂肪酸アルキルエステル中に残留するグリセリン及びアルカリを含む水溶液相(A-2)とに相分離させる付加的な工程(V)を有する請求項11記載の製造方法。

【請求項19】 工程(V)で相分離させた脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と水溶液相(A-2)とを互いに分離して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)から脂肪酸アルキルエステルを回収する付加的な工程(VI)を有する請求項18記載の製造方法。

【請求項20】 工程(VI)で回収した脂肪酸アルキルエステルを35～70℃の温度に保持して静置した後、35℃未満の温度に冷却して、残留水分を沈降させて除去する付加的な精製工程を有する請求項19記載の製造方法。

【請求項21】 工程(IV)で分離した粗グリセリン相(B)から得られた粗グリセリン、または該粗グリセリンと工程(V)で分離した水溶液相(A-2)から得られた水溶液との混合物に酸を加えて中和し、次いで、グリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とに相分離させる付加的な工程(VII)を有する請求項18記載の製造方法。

【請求項22】 工程(VII)で相分離させたグリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とを互いに分離して、グリセリン相(B-1)からグリセリンまたはグリセリン水溶液を回収する付加的な工程(VIII)を有する請求項21記載の製造方法。

【請求項23】 工程(VIII)で回収したグリセリン水溶液を活性白土層中に通して脱色し、透明なグリセリン水溶液を得る付加的な工程を有する請求項22記載の製造方法。

【請求項24】 工程(VIII)で回収したグリセリン若しくはグリセリン水溶液または工程(VIII)で回収したグリセリン水溶液を活性白土層中に通して脱色した透明なグリセリン水溶液を蒸留して、グリセリンを回収する付加的な工程を有する請求項22記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油脂（脂肪油及び／または脂肪）をアルコールによりエステル化させて、

脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを製造する方法に関する。本発明によれば、植物油脂、動物油脂、廃食用油などを原料として、切削油、潤滑油、石油代替エネルギーなどとして有用な脂肪酸アルキルエステルを効率的に製造することができる。また、本発明の製造方法は、油脂のエステル化の際に副生するグリセリンの分離・回収工程を含むグリセリンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】植物油などの油脂をアルコールとエステル交換反応させると、脂肪酸アルキルエステルが生成し、グリセリンが副生する。アルコールとしてメタノールやエタノールを用いてエステル化した脂肪酸アルキルエステルは、元の油脂に比べて、分子量が1/3程度に低くなり、引火点及び粘度が低下する。この脂肪酸アルキルエステルは、粘度及び発熱量が軽油に近い性状を示し、揮発度も高くエンジン内での噴霧特性が良好であり、しかもカーボンデポジットが抑制されているため、自動車用燃料などの石油代替エネルギー源として注目されている。

【0003】また、エステル交換法により製造した脂肪酸アルキルエステルは、金属に対してよく濡れて、界面張力を低下させることができるので、単独で、あるいは必要に応じて界面活性剤と混合して、切削油や潤滑油として用いることができる。

【0004】一方、グリセリンは、主として、石鹼製造工程の廃液から回収し精製するか、あるいは、プロピレンを原料として、エピクロロヒドリン法やアクロレイン法、過酢酸法などにより合成されている。しかし、これらの方法は、いずれも工程が煩雑であって、収率も低く、グリセリンの低コスト化に限界がある。そのため、油脂のエステル化の際に副生するグリセリンが注目されている。

【0005】従来、植物油などの油脂をエステル化する方法として、例えば、植物油とメタノールとをエステル交換反応させる方法が知られている。このエステル交換反応により、脂肪酸メチルエステルとグリセリンが生成する。反応温度は、常温から130℃程度で、反応圧力は、一般に常圧（1atm）である。反応時間は、通常、数時間程度である。原料油脂としては、種々の植物油のほか、動物油や廃油（例えば、廃食用油）なども検討されている。アルコールとしては、メタノールのほか、エタノールなどの低級アルコールも検討されている。エステル交換反応では、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリが触媒として用いられている。反応温度200℃、反応圧力50atmという高温・高圧で、アルカリ触媒なしにエステル交換反応を行う方法も提案されている。

【0006】これら従来のエステル化法の中で、高温・高圧で反応させる方法は、特別の高価な装置を必要とする。アルカリを触媒とする方法は、油脂のエステル化法

として優れた特徴を有しているが、次のような問題があった。すなわち、アルカリを触媒として、油脂とアルコールとをエステル交換反応させると、反応生成物の脂肪酸アルキルエステルとグリセリンのほかに、未反応のアルコール、アルカリ、脂肪酸アルカリ金属塩などを含有する反応混合物が得られるため、各成分を分離し精製するのに複雑な工程が必要となり、エネルギー効率もよくない。

【0007】より具体的には、油脂とアルコールとをエステル交換反応させると、脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンが生成するが、反応器中で脂肪酸アルキルエステルを含む相とグリセリンを含む相とに相分離する。反応混合物を静置すると、これらの相が上下2層に分かれ、上層が脂肪酸アルキルエステル相となる。これら各相には、未反応のアルコール、残留アルカリ、副反応生成物の脂肪酸アルカリ金属塩などが含まれている。

【0008】従来技術では、反応混合物中の残留アルカリを、必要に応じて中和した後、多量の水を用いて洗浄することにより除去している。洗浄工程は、回分操作により繰り返行われる。洗浄により、脂肪酸アルキルエステル相に含有されているアルカリや脂肪酸アルカリ金属塩などは、水と共にグリセリン相に移行する。洗浄後、分離したグリセリン相は、大量の水で希釈されているため、蒸留操作により水を分離・除去して、精製グリセリンを回収している。アルコールも蒸留により回収されている。したがって、多段階の蒸留工程が配置されることが多い。水を蒸留操作により除去するには、多量のエネルギーを必要とし、洗浄水の混入量が多いほど、多くのエネルギーを必要とする。

【0009】グリセリン相を中和すると、脂肪酸アルカリ金属塩は、脂肪酸となってグリセリン相の上に析出分離する。脂肪酸相は、傾瀉操作により分離することができるが、グリセリン相に水が多量に含まれていると、脂肪酸の分離が困難になりがちである。

【0010】また、原料の油脂やアルコール、アルカリなどに多量の水が含有されていると、エステル交換反応が不十分になるだけでなく、脂肪酸アルカリ金属塩が生成しやすくなる。脂肪酸アルカリ金属塩は、油と水の存在下で界面活性剤として作用するため、脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとの相分離を阻害する。反応系中の水分量が多くなるほど、このような問題が顕著になり、装置の複雑化と収率の低下の原因となっている。

【0011】さらに、反応系中の水分量が多くなると、原料の油脂とアルコールとが均一に溶解し難くなるため、攪拌操作が必須となり、バッチシステムによる反応が不可欠となる。脂肪酸アルキルエステルやグリセリンの大量生産には、連続的な製造工程での生産が望ましい。このように、アルカリを触媒として用いた従来の油脂のエステル化法は、製造工程が煩雑で、収率が必ずしも高くなく、しかもエネルギー消費量が多いため、改善

が求められていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリを触媒として、油脂をアルコールとエステル交換反応させて、精製された脂肪酸アルキルエステルとグリセリンを簡単な設備で効率よく製造する方法を提供することにある。

【0013】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、油脂に含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を添加して、実質的に無水の条件下でエステル交換反応を行い、反応後には、実質的に無水の状態を保持したままで、あるいは極めて少量の水の存在下で、反応混合物を脂肪酸アルキルエステル相とグリセリン相とに相分離させる方法に想到した。

【0014】この方法によれば、グリセリン相を多量の洗浄水で希釈することなく、反応混合物から分離することができる。分離したグリセリン相は、残留アルカリを中和した後、蒸留することにより精製することができるが、水分量が少ないため、蒸留に費やすエネルギーを抑制することができる。

【0015】脂肪酸アルキルエステル相は、分離した後、少量の水を加えることにより、残留するグリセリン及びアルカリを除去することができる。脂肪酸アルキルエステル中に少量の残留水分が懸濁している場合には、35～70℃の温度に保持した後、冷却することにより、水分を沈降させて分離することができる。本発明の方法は、脂肪酸アルキルエステルの連続的な製造方法にも適している。

【0016】本発明の方法によれば、脂肪酸アルキルエステルとグリセリンを植物油などの油脂から比較的簡単かつ安価に製造することができる。得られた脂肪酸アルキルエステルは、軽油代替燃料として、それ単独で、あるいは軽油に混合して使用することができる。脂肪酸アルキルエステルと軽油との混合物を軽油代替燃料として使用すると、排気ガス中の石油系微粒子と黒煙を大幅に減少させることができる。脂肪酸アルキルエステルを単独で使用しても、軽油に比較して燃焼効率が減少せず、排ガス中の石油系微粒子及び黒煙をさらに減少させることができる。脂肪酸アルキルエステルは、切削油や潤滑油などとしても有用である。

【0017】精製グリセリンは、安価な化学薬品として用いることができる。副生する脂肪酸は、数種類の脂肪酸の混合物であり、分留して単独の酸（例えば、ステアリン酸、ラウリン酸など）として回収し、合成樹脂の可塑剤や安定剤、金属石鹸、合成ゴムの乳化剤、界面活性剤の原料などとして用いることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、油脂とアルコールとをエステル交換反応させて脂肪酸アルキル

エステル及びグリセリンを製造する方法において、

(1) 油脂に含水率 1 重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を添加し、反応温度 1 0 ~ 6 5 °C でエステル交換反応させる工程、(2) エステル交換反応により生成した脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを含有する反応混合物を粗脂肪酸アルキルエステル相(A)とグリセリン及び脂肪酸アルカリ金属塩を含む粗グリセリン相(B)とに相分離させる工程、(3) 相分離させた粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とを互いに分離する工程、(4) 分離した粗脂肪酸アルキルエステル相(A)から得られた粗脂肪酸アルキルエステルに、その 0 . 1 ~ 1 5 容量%の割合の水を添加して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と、粗脂肪酸アルキルエステル中に残留するグリセリン及びアルカリを含む水溶液相(A-2)とに相分離させる工程、(5) 相分離させた脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と水溶液相(A-2)とを互いに分離して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)から脂肪酸アルキルエステルを回収する工程、(6) 工程(3) で分離した粗グリセリン相(B)から得られた粗グリセリン、または該粗グリセリンと工程(5) で分離した水溶液相(A-2) から得られた水溶液との混合物に酸を加えて中和し、次いで、グリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とに相分離させる工程、及び(7) 相分離させたグリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とを互いに分離して、グリセリン相(B-1)からグリセリン水溶液を回収する工程を含む脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンの製造方法が提供される。

【 0 0 1 9 】 また、本発明によれば、油脂とアルコールとをエステル交換反応させて脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを製造する方法において、(I) 油脂と含水率 1 重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液とを反応器に連続的に供給し、反応温度 1 0 ~ 6 5 °C、滞留時間 5 分間 ~ 2 4 時間でエステル交換反応させる工程、

(II) エステル交換反応により生成した脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとを含有する反応混合物を反応器から連続的に抜き出す工程、(III) 反応器から抜き出した反応混合物に遠心力を加えて、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)とグリセリン及び脂肪酸アルカリ金属塩を含む粗グリセリン相(B)とに相分離させる工程、及び(I V) 相分離させた粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とを互いに分離する工程からなる一連の工程を含む脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンの連続的な製造方法が提供される。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】 1 . 油脂

本発明では、油脂として植物油及び動物油脂を用いることができる。油脂として、常温で液体の脂肪油(植物油、動物油)及び固体の脂肪(固体脂)を用いることができる。これらの油脂は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上の混合物として使用することができる。

【 0 0 2 1 】 動物油脂としては、牛脂、豚脂、馬脂、魚油、鯨油など、脂肪酸トリグリセライドの分子構造を持つ油脂を挙げることができる。魚油には、魚だけではなく、カニ、エビ、沖アミ、アミ、動物性プランクトンなどから抽出した油脂も含まれる。これらの動物性油脂は、植物油と混合して用いることもできる。

【 0 0 2 2 】 植物油としては、大豆油、菜種油、ひまわり油、綿実油、椰子油、胡麻油、落花生油、椿油など、脂肪酸トリグリセライド構造を持つ油脂を挙げることができる。このほか、アボカドやオリーブなど果物の果肉及び種から抽出される油脂、石鹼の原料となるその他の各種植物油なども含まれる。天麩羅油などからの回収廃油の多くは、大豆油や菜種油などの植物油からのものであり、このような廃油も原料とすることができる。食用のナッツ類や植物種子からの油も利用することができる。

【 0 0 2 3 】 油脂は、そのまま原料として使用することができるが、水分を含有している場合には、予め加熱脱水処理をしておくことが望ましい。加熱脱水処理は、油脂を、通常 4 0 °C 以上、好ましくは 5 0 °C 以上、より好ましくは 6 5 °C 以上に加熱することにより行うことができる。加熱処理温度は、油脂の熱分解温度以下とする。加熱処理により、油脂中に含有される水分が揮散する。油脂中の水分が多く、加熱処理温度が 1 0 0 °C 以下と低い場合には、加熱処理により水分が分離して油脂の下層に溜まるので、この水分を除去すればよい。

【 0 0 2 4 】 2 . アルカリ含有アルコール溶液

本発明では、含水率が 1 重量%以下、好ましくは 0 . 5 重量%以下、より好ましくは 0 . 2 重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を使用して、油脂のエステル化を行う。

【 0 0 2 5 】 本発明で使用するアルカリとしては、例えば、水酸化カリウム(KOH)、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カルシウム[Ca(OH)₂]などを挙げることができる。これらの中でも、反応速度が速く、均質な脂肪酸アルキルエステル層を形成しやすい点で、水酸化カリウムが特に好ましい。これらのアルカリは、通常、フレークまたはペレットなどの無水の固形物としてアルコールに溶解させる。

【 0 0 2 6 】 アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール等の炭素原子数が 1 ~ 4 の 1 価の低級アルコールが好ましく、メタノール及びエタノールがより好ましい。反応制御や相分離のしやすさ、得られる脂肪酸アルキルエステルの性状などの観点から、メタノールが特に好ましい。アルコールは、無水グレードのものが好ましい。無水のグレードとは、含水率が通常 1 重量%以下、好ましくは 0 . 5 重量%以下、より好ましくは 0 . 2 重量%以下のアルコールを意味する。

【 0 0 2 7 】 無水グレードのアルコールに、無水の固形

アルカリを溶解させることにより、含水率が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.2重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を調製する。この溶液中に多量の水分が存在すると、アルカリの触媒活性が低下したり、脂肪酸アルカリ金属塩が生成したり、反応時間が掛かるなどの不都合が生じやすくなる。

【0028】アルカリ含有アルコール溶液において、アルカリの濃度は、通常1～12重量%、好ましくは1.5～10重量%、より好ましくは2～5重量%である。この溶液のアルカリ濃度が高すぎると、アルコールにアルカリが溶けにくくなり、さらには、エステル化反応の選択性が悪くなって、脂肪酸アルカリ金属塩が生成しやすくなる。この溶液のアルカリ濃度が低すぎると、エステル交換反応に長時間を必要とし、また、脂肪酸アルキルエステルとグリセリンの相分離が不充分となりやすい。

【0029】3. 製造方法

油脂とアルコールとのエステル交換反応は、バッチ式でも連続式でもよい。以下、バッチ式を中心として、基本的な製造工程について説明する。工程(1)では、油脂に含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を添加し、反応温度10～65℃でエステル交換反応させる。油脂としては、脱水処理(好ましくは、加熱脱水処理)した水分を実質的に含有しないものを用いることが好ましい。反応は、油脂とアルカリ含有アルコール溶液とを均一に攪拌しながら行うことが好ましい。

【0030】反応温度は、通常、使用するアルコールの沸点未満の温度であり、好ましくは15～60℃、より好ましくは20℃～50℃、特に好ましくは25～40℃である。反応温度が高すぎると、反応系からアルコールが蒸発したり、副反応物の生成量が増加したり、あるいは、グリセリンの相分離(沈降)が阻害されたりしやすくなる。反応温度が低すぎると、反応に長時間を必要とし効率的ではない。ただし、未反応油脂を残さない、あるいは反応終了後の脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとの相分離を促進させるなどの点で、反応終了後あるいは反応終了時点での反応温度を60℃以上、アルコールの沸点未満の温度まで昇温することが好ましい。

【0031】反応時間は、使用するアルカリ含有アルコール溶液のアルカリ濃度や反応温度などにより変動するが、通常10分から24時間、好ましくは15分から10時間、より好ましくは20分から6時間、特に好ましくは25分から3時間である。多くの場合、30分から1時間程度反応させることが望ましい。反応時間を不必要に長くとも必要はなく、含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を用いると、比較的短時間で効率よく反応を行うことができる。

【0032】この反応は、攪拌装置を備えた反応器を用いて行うことができるが、所望により、縦型反応槽(例

えば、パイプリアクター)などの連続反応装置を用いて、各原料を連続的に反応装置内に供給し、反応生成物を連続的に抜き出すことにより行ってもよい。

【0033】油脂に含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を添加し、反応温度10～65℃でエステル交換反応させると、油脂(脂肪酸トリグリセライド)とアルコールとの間でエステル交換反応が起こり、脂肪酸アルキルエステルとグリセリンが生成する。アルカリ含有アルコール溶液として水酸化カリウム含有メタノール溶液を用いると、脂肪酸メチルエステルとグリセリンが生成し、副反応性生物として脂肪酸アルカリ金属塩が生成する。

【0034】アルコールは、アルカリ含有アルコール溶液として反応系に添加する。アルコールは、油脂とのエステル交換反応に必要とされる化学量論的量よりも過剰量となる割合で使用する方が好ましい。具体的には、工程(1)において、油脂とアルコールとのエステル交換反応に必要とされる化学量論的モル数よりも3～15モル%過剰量のアルコールを含有するアルカリ含有アルコール溶液を添加することが好ましい。過剰モル数は、より好ましくは5～10モル%、さらに好ましくは6～8モル%である。アルコールの使用割合が過小であると、未反応油脂が残存したり、脂肪酸アルカリ金属塩が生成しやすくなる。アルコールの使用割合が過大であると、アルコールの回収やリサイクルに必要なエネルギー量が増大する。

【0035】工程(2)では、エステル交換反応により生成した脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを含有する反応混合物を粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と、グリセリン及び脂肪酸アルカリ金属塩などの副反応物を含む粗グリセリン相(B)とに相分離させる。エステル交換反応終了後、反応混合物を冷却して静置すると、上層の粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と下層の粗グリセリン相(B)とに相分離する。遠心分離器などを用いて、反応混合物に遠心力を加えることによっても、両者を相分離させることができる。

【0036】反応混合物に水を加えなくても相分離させることができるが、反応混合物に、その0.01～5容量%程度の少量の水を加えると、相分離を促進できる場合がある。また、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)に残留アルカリがある場合、少量の水を加えると、水に溶解した残留アルカリが粗グリセリン相(B)に移行する。ただし、この段階で水を多量に加えると、粗グリセリン相(B)の水分量が多くなり、その後、蒸留によるグリセリンの精製などに多量のエネルギーを必要とするので好ましくない。相分離の促進のために水を添加する場合には、より好ましくは0.05～4容量%、さらに好ましくは0.1～3容量%程度とする。

【0037】少量の水添加による相分離の促進や粗脂肪酸アルキルエステル相(A)からの残留アルカリの除去

は、1回または複数回行うことができる。また、水として、アルコール含有量が50容量%以下、好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下のアルコール水溶液を用いることもできる。アルコール水溶液中のアルコール量が多いと、アルコールが粗脂肪酸アルキルエステル相(A)の上層に相分離したり、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)中に懸濁するので、好ましくない。

【0038】工程(3)では、工程(2)で相分離させた粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とを互いに分離する。本発明の製造方法によれば、両相は相互に溶解しがたいため、明瞭な相分離が生じやすい。両者を互いに分離するには、反応器または沈降槽内で反応混合物を静置して相分離させ、そして、底部から粗グリセリン相(B)を抜き出すか、上段若しくは中段から粗脂肪酸アルキルエステル相(A)を抜き出せばよい。連続遠心分離器などを用いて、反応混合物に遠心力を加えて相分離させながら、各相を別々の流れとして抜き出してもよい。

【0039】工程(4)では、分離した粗脂肪酸アルキルエステル相(A)から得られた粗脂肪酸アルキルエステルに、その0.1～15容量%の割合の水を添加して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)中に残留するグリセリン及びアルカリを含む水溶液相(A-2)とに相分離させる。工程(3)で分離した粗脂肪酸アルキルエステル相(A)には、若干量のグリセリンやアルカリなどが不純物として含まれることが多い。特に、反応器や沈降槽を用いて、反応混合物を静置して相分離させる方法では、若干量の不純物の混入を避けることが困難である。

【0040】高純度の脂肪酸アルキルエステルを回収するために、粗脂肪酸アルキルエステルに、その0.1～15容量%の割合の水を添加する。添加した水の殆んどは、下層に相分離するため、この段階では、比較的多量の水を用いることができる。ただし、使用する水量が多くなりすぎると、相分離した水相から各成分を分離・精製し、リサイクルさせるのに、蒸留操作などに多量のエネルギーを必要とするので好ましくない。

【0041】この工程(4)において、水は、50容量%以下のアルコールを含有する水溶液として添加することができる。アルコールを含有する水溶液を用いると、水を粗脂肪酸アルキルエステル中に混入させることが容易になる。ただし、アルコール水溶液中のアルコール量が多いと、アルコールが粗脂肪酸アルキルエステルの上層に相分離したり、粗脂肪酸アルキルエステル中に懸濁するので、好ましくない。アルコール水溶液としては、アルコールの含有量が好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下のアルコール水溶液を用いることが望ましい。

【0042】分離した粗脂肪酸アルキルエステルに水

(アルコール水溶液として添加する場合を含む)を添加して、30分間から1時間程度攪拌した後、放置すると、粗脂肪酸アルキルエステル中に残留しているグリセリンやアルカリが水に溶解し、静置すると下層に水溶液相(A-2)として相分離してくる。上層は、これらの不純物が除去されて精製された脂肪酸アルキルエステル相(A-1)である。この工程での相分離を遠心分離器やサイクロンなどを使用し、遠心力を利用して行うこともできる。水の添加による洗浄は、1回または複数回行うことができる。

【0043】工程(5)では、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と水溶液相(A-2)とを互いに分離して、脂肪酸アルキルエステルを回収する。回収された脂肪酸アルキルエステルは、十分に精製されているので、石油代替エネルギー、切削油、潤滑油などの広範な用途に利用することができる。アルカリの除去の程度は、回収した脂肪酸アルキルエステルのpHを調べることにより判定することができる。pHが中性を示せば、アルカリフリーの脂肪酸アルキルエステルであると判定することができる。

【0044】工程(5)で回収した脂肪酸アルキルエステルは、極めて少量の水またはアルコールを含有する水が懸濁していることがある。そのような場合には、回収した脂肪酸アルキルエステルを35～70℃の温度に保持して静置した後、35℃未満の温度に冷却して、残留水分を沈降させて除去することが好ましい。より好ましくは、工程(5)で回収した脂肪酸アルキルエステルを50～70℃に昇温して、30分間から24時間程度保持する。保持温度が低すぎると、水分を十分に分離することが困難になり、水分中に溶解しているアルカリによって、脂肪酸アルキルエステルが弱アルカリ性を示すことがある。下層に沈降した水分は、反応器や沈降槽の底部から抜き出すか、傾斜操作により、容易に分離・除去することができる。

【0045】工程(6)では、工程(3)で分離した粗グリセリン相(B)から得られた粗グリセリンに酸を加えて中和するか、あるいは該粗グリセリンと工程(5)で分離した水溶液相(A-2)から得られた水溶液とを混合し、得られた混合物に酸を加えて中和する。粗グリセリンまたは混合物に酸を加えると、残留アルカリが中和されると共に、脂肪酸アルカリ金属塩が脂肪酸となり、析出分離してくる。このようにして、混合物をグリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とに相分離させる。

【0046】工程(7)では、相分離させたグリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とを互いに分離して、グリセリン相(B-1)からグリセリンまたはグリセリン水溶液を回収する。粗グリセリンと工程(5)で分離した水溶液との混合物を酸で中和してから相分離させ、次いで、そのグリセリン相を分離すると、グリセリン水溶液が得られる。一方、脂肪酸相(B-2)からは、脂肪酸を回収す

る。脂肪酸は、混合物であるので、分留して単独の脂肪酸を得ることができる。

【0047】グリセリン水溶液を、活性白土層に通すと、脱色された透明なグリセリン水溶液を得ることができる。グリセリン若しくはグリセリン水溶液または脱色された透明なグリセリン水溶液を蒸留すると、グリセリンを得ることができる。この蒸留に際して、水及びアルコールが揮発して、グリセリンが残留する。活性白土層を通して着色物質を除去した透明なグリセリン水溶液を蒸留すると、無色透明なグリセリンを得ることができる。

【0048】工程(6)で用いる酸としては、塩酸ガスや無水硫酸などの無水の酸を用いることが好ましい。無水の酸による中和でKClなどのアルカリ金属塩が析出するので、それを除去した後、蒸留を行うことが好ましい。酸として、少量の水を含む酸や酸水溶液を用いてもよく、この場合には、グリセリンまたはグリセリン水溶液に溶解したKClなどのアルカリ金属塩は、グリセリン蒸留塔の底部に析出することになる。酸が水を含んでいる場合は、グリセリン水溶液(中性アルカリ塩を含有)と脂肪酸に分かれ、分離が容易になるので、後処理が容易になることがある。蒸留の際に、アルコールも回収される。回収されたアルコールは、必要に応じて脱水処理した後、リサイクル使用することができる。

【0049】4. 連続的製造方法

本発明の製造方法は、パイプリアクターなどの連続反応装置を用いて連続的に実施することができる。本発明の好ましい連続的な製造方法は、前述したとおりである。以下、好ましい連続的な製造方法について詳述する。工程(I)では、油脂と含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液とを反応器に連続的に供給し、反応温度10～65℃、滞留時間5分間～24時間でエステル交換反応させる。油脂とアルカリ含有アルコール溶液とを予め混合してから反応器に連続的に供給してもよい。油脂としては、予め加熱脱水処理した油脂を使用することが好ましい。油脂の加熱脱水処理条件は、前述したとおりである。

【0050】アルカリ含有アルコール溶液としては、無水グレード(含水率1重量%以下)のメタノールに、無水で固形の水酸化カリウムを溶解させた実質的に無水の溶液を用いることが好ましい。また、油脂とアルカリ含有アルコール溶液との混合比率は、アルカリ含有アルコール溶液中のアルコールの量が、油脂とアルコールとのエステル交換反応に必要とされる化学量論的モル数よりも3～15モル%過剰量となるような比率とすることが好ましい。

【0051】油脂とアルカリ含有アルコール溶液は、別々の流れとしてポンプにより搬送するが、ポンプのサンクションで両者を接触させ、ポンプ内での攪拌混合により均一な混合物とし、この混合物を反応器内に供給する

ことが好ましい。反応器としてパイプリアクターなどの連続反応装置を用いる場合、攪拌装置を装着していないことがあるので、必ずしも反応器内での混合が充分ではない。そこで、両者を混合してから反応器に連続的に供給することが好ましい。両者は、短時間で均一な溶液となる。

【0052】反応温度は、好ましくは15～60℃、より好ましくは20℃～50℃、特に好ましくは25～40℃である。反応時間は、好ましくは15分間から10時間、より好ましくは20分間から6時間、特に好ましくは25分間から3時間である。多くの場合、30分間から1時間程度反応させることが望ましい。

【0053】反応器としては、連続反応装置であれば特に制限されないが、反応器として縦型反応槽を使用し、工程(I)では、その下部(低部)から油脂とアルカリ含有アルコール溶液との混合物を供給し、次の工程(II)では、その上部(上段)から反応混合物を抜き出すようにすることが好ましい。工程(II)では、エステル交換反応により生成した脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとを含有する反応混合物を反応器から連続的に抜き出す。

【0054】工程(III)では、工程(II)で反応器から抜き出した反応混合物に遠心力を加えて、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と、グリセリン及び脂肪酸アルカリ金属塩を含有する粗グリセリン相(B)とに相分離させる。反応混合物に遠心力を加えるには、遠心分離器やサイクロンなどを利用することができる。遠心分離器などを用いると、反応混合物に水を添加しなくても、脂肪酸アルキルエステルとその他の成分とを相分離させることができる。ただし、相分離を促進させ、また、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)に少量のグリセリンやアルカリが残留している場合には、反応混合物に、その0.01～5容量%、より好ましくは0.05～4容量%、さらに好ましくは0.1～3容量%の水を加えて、遠心分離してもよい。

【0055】工程(IV)では、工程(III)で相分離させた粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とを互いに分離する。工程(II)で抜き出した反応混合物を連続遠心分離器に供給し、反応混合物に連続的に遠心力を加えて、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とに相分離させながら、粗脂肪酸アルキルエステル相(A)と粗グリセリン相(B)とを別々の流れとして連続的に抜き取ることにより、工程(III)及び(IV)を連続した工程として実施することができる。

【0056】工程(IV)で粗脂肪酸アルキルエステル相(A)から分離して得られる粗脂肪酸アルキルエステルは、かなりの程度にまで精製された脂肪酸アルキルエステルであるが、極めて少量の水若しくはアルコールを含有する水が懸濁していることがある。そのような場合には、回収した脂肪酸アルキルエステルを35～70℃の

温度に保持して静置した後、35℃未満の温度に冷却して、残留水分を沈降させて除去することが好ましい。より好ましくは、脂肪酸アルキルエステルを50～70℃に昇温して、30分間から24時間程度保持する。保持温度が低すぎると、水分を充分に分離することが困難になり、水分中に溶解しているアルカリによって、脂肪酸アルキルエステルが弱アルカリ性を示すことがある。下層に沈降した水分は、反応器や沈降槽の底部から抜き出すか、傾斜操作により、容易に分離・除去することができる。

【0057】また、多くの場合、工程(IV)で分離した粗脂肪酸アルキルエステル相(A)から得られた粗脂肪酸アルキルエステルに、その0.1～15容量%の割合の水を添加して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と、粗脂肪酸アルキルエステル中に残留するグリセリン及びアルカリを含む水溶液相(A-2)とに相分離させる付加的な工程(V)を配置することが好ましい。

【0058】工程(V)で相分離させた脂肪酸アルキルエステル相(A-1)と水溶液相(A-2)とを互いに分離して、脂肪酸アルキルエステル相(A-1)から脂肪酸アルキルエステルを回収する付加的な工程(VI)を配置することが好ましい。そして、工程(VI)で回収した脂肪酸アルキルエステルを35～70℃の温度に保持して静置した後、35℃未満の温度に冷却して、残留水分を沈降させて除去する付加的な精製工程を配置することが好ましい。

【0059】一方、工程(IV)で分離した粗グリセリン相(B)から得られた粗グリセリンに酸を加えて中和するか、あるいは該粗グリセリンと工程(V)で分離した水溶液相(A-2)から得られた水溶液とを混合し、得られた混合液に酸を加えて中和し、次いで、グリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とに相分離させる付加的な工程(VII)を配置することが好ましい。そして、工程(VII)で相分離させたグリセリン相(B-1)と脂肪酸相(B-2)とは、互いに分離して、グリセリン相(B-1)からグリセリンまたはグリセリン水溶液を回収する付加的な工程(VIII)を配置する。

【0060】工程(VIII)で回収したグリセリン水溶液を活性白土層中を通して脱色すると、透明なグリセリン水溶液を得ることができる。工程(VIII)で回収したグリセリン若しくはグリセリン水溶液または工程(VIII)で回収したグリセリン水溶液を活性白土層中を通して脱色した透明なグリセリン水溶液を蒸留して、グリセリンを回収する。蒸留により、水及びアルコールが揮発して、グリセリンが残留する。

【0061】連続的な製造方法では、工程(IV)で分離した粗グリセリンに酸を加えて、残留アルカリを中和すると共に、脂肪酸アルカリ金属塩を脂肪酸に変換させて、析出させる方法を採用しても、脂肪酸の分離後、比較的純度の高いグリセリンを得ることができる。

【0062】酸としては、塩酸ガスや無水硫酸などの無

水の酸を用いることが好ましい。無水の酸による中和でKClなどのアルカリ金属塩が析出するので、それを除去した後、蒸留を行うことが好ましい。酸として、少量の水を含む酸や酸水溶液を用いてもよく、この場合には、グリセリンやグリセリン水溶液に溶解したKClなどのアルカリ金属塩は、グリセリン蒸留塔の底部に析出する。酸が水を含んでいる場合は、グリセリン水溶液(中性アルカリ塩を含有)と脂肪酸に分かれ、分離が容易になるので、後処理が便利になることがある。蒸留の際に、アルコールも回収される。回収されたアルコールは、必要に応じて脱水処理した後、リサイクル使用することができる。

【0063】5. 脂肪酸アルキルエステルと用途

本発明の方法により製造された脂肪酸アルキルエステルは、単独で軽油代替燃料として使用することができるが、脂肪酸アルキルエステルとガソリンや軽油、アルコールとを混合した混合物も石油代替燃料として使用することができる。脂肪酸アルキルエステルは、ガソリン及び軽油に比べて、燃費はほぼ同等であり、これらと相溶性がある。メタノールなどのアルコールは、無水グレードの場合、20容量%程度まで脂肪酸アルキルエステルに混合することができる。

【0064】したがって、例えば、ジーゼル車の燃料タンクに軽油が残留していても、そこに脂肪酸アルキルエステルを追加すると代替燃料として働き、そのままジーゼル車を運転することができる。エンジンの改良をすることなく、脂肪酸アルキルエステル単独でも、あるいはガソリン、軽油、アルコール等と混ぜた混合油でも、石油代替燃料として使用することができる。

【0065】本発明の製造方法により得られた脂肪酸アルキルエステルは、軽油に混合すると、排気ガス中の石油系ミスト状の微粒子と黒煙を大幅に減少させることができる。脂肪酸アルキルエステルを単独で使用した場合には、軽油に比べて燃費が減少しないのみならず、排気ガス中の石油系ミスト状の微粒子と黒煙を更に減少させることができる。

【0066】本発明の製造方法により得られた脂肪酸アルキルエステルは、切削油、潤滑油、防錆油、洗浄油などとして用いることができる。これらの用途に用いる場合には、必要に応じて、界面活性剤、金属活性剤などの各種添加剤を加えることができる。

【0067】グリセリンは、精製した後、各種化粧品、煙草の保湿剤、食料品、溶剤、印刷インキ、香料、火薬、不凍液、製薬、製菓、インキ、医薬品、セロハン、透明石鹸、繊維潤滑剤、接合剤、印画紙、艶出し剤、アルキッド樹脂やポリウレタン等の原料などとして有効利用することができる。

【0068】副生する脂肪酸は、一般に、数種類の脂肪酸の混合物として得られるので、分留して、単独の酸(例えば、ステアリン酸、ラウリン酸など)として、合

成樹脂の可塑剤や安定剤、金属石鹸、合成ゴムの乳化剤、各種界面活性剤などとして用いることができる。

【0069】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各物性等の測定法は、次の通りである。

(1) pH

0.1%フェノールフタレインのメタノール溶液を2～3滴たらした水に、検体(脂肪酸アルキルエステルまたはグリセリン等)を等量加えて攪拌し、着色しなかったものをアルカリフリー(中性: pH7)と判定した。

(2) 軽油代替燃料としての燃費

得られた脂肪酸アルキルエステルをジーゼルエンジン搭載排気量2000ccの乗用車の燃料として使用し、一定距離を走行したときの燃料消費量で軽油と比較した。

【0070】(3) 自動車排ガスの測定

汚紙法により測定した。具体的には、一定流量の排ガスを円形汚紙に通して、その着色の度合いで比較した。

(4) 芳香族化合物を含んだ微細粒子

一定量のエンジン排ガスをn-ヘキサンに吸収し、ガスクロマトグラフィーで芳香族炭化水素量を測定した。

(5) グリセリン

ガスクロマトグラフィーと沸点(290℃)とから確認した。

【0071】[実施例1] 油脂として天竺羅油を用いた。アルカリ含有アルコール溶液として、固形の無水の水酸化カリウム(KOH)を含水率0.2重量%以下のメタノールに溶解して、アルカリ濃度4重量%の溶液を調製した。天竺羅油100gにアルカリ含有アルコール溶液(含水率0.2重量%以下のKOH含有メタノール溶液)13ccを添加し、40℃で30分間(0.5時間)攪拌して、エステル交換反応を行った。反応の最終

段階で反応混合物の温度を60℃に昇温して、反応を完結させた。

【0072】得られた反応混合物に0.1容量%の水を添加し、攪拌した後、静置した。反応混合物は、迅速に上下2層に相分離した。下層(粗グリセリン相)を分離・除去し、残った上層の液(粗脂肪酸メチルエステル相)に対して、10容量%の水を添加し、攪拌した後、静置した。下層に沈降した水溶液を分離・除去した。残った液(脂肪酸メチルエステル)を60℃に昇温し、18時間静置した。沈降した水を除去して、精製された脂肪酸メチルエステルを回収した。精製脂肪酸メチルエステルは、pHが中性でアルカリフリーであり、透明な液体であった。

【0073】粗グリセリン相から得られた粗グリセリンに無水の塩化水素ガスを吹き込んで中和した。上層に浮いた脂肪酸を分離・除去した。下層から塩化カリウムを除去した後、蒸留してグリセリンを回収した。アルコールと水以外は、殆んどグリセリンであった。

【0074】一方、粗グリセリン相からの粗グリセリンと、脂肪酸メチルエステル精製時に分離した水溶液とを混合し、得られた混合物に無水の塩化水素ガスを吹き込んで中和した。上層に浮いた脂肪酸を分離・除去した。下層のグリセリン水溶液から塩化カリウムを除去した後、活性白土層に通して脱色させた。透明なグリセリン溶液を蒸留して、無色透明なグリセリンを回収した。

【0075】[実施例2～13、比較例1～2] 出発原料、反応条件、及び後処理条件を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にエステル交換反応を行い、そして、脂肪酸メチルエステル及びグリセリンを回収した。結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

		油脂	アルカリ含有 アルコール溶液		反応条件			相分離		脂肪酸アルキルエステルの後処理			
			種類	アルカリ	アルコール	温度 (℃)	時間 (hr)	最終反 応温度	添加水 (Vol. %)	状況	添加水 (Vol. %)	温度 (℃)	時間 (hr)
実 施 例	1	天竺麴油	KOH	MeOH	40	0.5	60	1.0	迅速分離	10	60	18	中性
	2	大豆油	KOH	MeOH	40	0.5	40	0	迅速分離	8	60	18	中性
	3	胡麻油	KOH	MeOH	40	0.5	40	0	迅速分離	5	60	18	中性
	4	落花生	KOH	MeOH	40	0.5	40	0	迅速分離	10	60	18	中性
	5	椰子油	KOH	MeOH	40	0.5	40	0	迅速分離	7	60	18	中性
	6	牛脂	KOH	MeOH	40	0.5	40	0.1	やや分離 に難	6	60	18	中性
	7	豚脂	KOH	MeOH	40	0.5	40	0.1	やや分離 に難	10	60	18	中性
	8	馬脂	KOH	MeOH	40	0.5	40	0.1	迅速分離	10	60	18	中性
	9	大豆油	KOH	MeOH	25	1.0	60	0	迅速分離	10	60	18	中性
	10	大豆油	NaOH	MeOH	40	0.5	60	0	やや分離 に難	10	60	18	中性
	11	大豆油	KOH	MeOH	40	0.5	60	0	迅速分離	2	60	18	中性
	12	大豆油	KOH	MeOH	40	0.5	60	0	迅速分離	10	40	18	中性
	13	大豆油	KOH	MeOH	40	0.5	60	0	迅速分離	10	25	10	弱酸性
比 較 例	1	大豆油	KOH	MeOH	40	0.5	60	0.1	迅速分離	0	60	18	酸性
	2	大豆油	KOH	MeOH	70	0.5	70	0	やや分離 に難	10	60	18	酸性

【0077】〔脚注〕

(1) KOH：フレーク状の無水の水酸化カリウム、純度98%以上。

(2) NaOH：ペレット状の無水の水酸化ナトリウム、純度99%以上。

(3) MeOH：含水率0.2重量%以下の無水メタノール。

【0078】〔考察〕表1の結果明らかなように、油脂に含水率1重量%以下のアルカリ含有アルコール溶液を添加して反応させると、エステル交換反応が起こり、相分離後の後処理条件を適切に選択することにより、精製された脂肪酸アルキルエステルを得ることができる（実施例1～13）。ただし、脂肪酸アルキルエステルから水分を除去するための後処理工程で25℃という低温で保持した場合（実施例13）、若干量の水分が残留し、それに溶解しているアルカリによって脂肪酸アルキルエステルが弱アルカリ性を示した。

【0079】これに対して、脂肪酸アルキルエステル中の微量のアルカリは、水洗工程を省略すると除去しにくい（比較例1）。エステル交換反応の反応温度が高すぎると副反応（脂肪酸アルカリ金属塩の生成）が起こりやすくなり、グリセリンの分離が阻害されるばかりでなく、アルカリ成分の分離も難しくなる（比較例2）。

【0080】分離されたグリセリン相は、無水の塩化水素を通して中和、アルカリを塩化アルカリとして、吸引ロトで減圧留して、汙液を常圧蒸留にかけたところ、大部分は290℃で流出し、ガスクロマトグラフィーで検出したところ、殆んどがグリセリンであった。

【0081】〔実施例14〕実施例1～13と同様の方

法で、メタノールの代わりに含水率1重量%以下の無水エタノールを使用して実験したところ、グリセリンの分離がやや悪いところ以外は、実施例1～13と同様な結果が得られた。実施例1～13と同様の方法で、アルカリ濃度を1～12重量%の間で変動させた以外は、実施例1～13と同様な方法で実験したところ、アルカリ濃度が低いところでは反応時間が掛かり、アルカリ濃度の高いところでは、メタノール中にアルカリが溶解しにくく、反応が速くて調節しにくかった点を除き、実施例1～12と同様な結果が得られた。反応の調節のしやすさの観点からは、水酸化カリウムの場合、無水メタノール中では、2～7重量%程度が適切な濃度と考えられる。

【0082】〔実施例15〕含水率を0.2重量%、1重量%、及び2重量%に変化させたメタノールを用いたこと以外は、実施例1と同様に実施した。またノールの含水率が大きくなるにつれて、グリセリン相の量が多くなる傾向が見られた。分離した粗グリセリンに1N塩酸を加えて中和すると、脂肪酸が上層に、グリセリン水溶液が下層に相分離する。上層の脂肪酸を分離して、その量を測定したところ、メタノールの含水率が0.2重量%の場合の脂肪酸の生成量を1とすると、含水率1重量%の場合に約2倍に、2重量%の場合に約3倍に増大していた。即ち、反応系に水分が多いと、エステル交換反応が阻害されて、副反応が起こりやすくなる。

【0083】〔実施例16〕内容積1m³の攪拌機付き反応釜に、動物油が少し混ざった廃天竺麴油681kgを仕込み、40℃で攪拌しながらKOH濃度4重量%の無水メタノール溶液103リットルを加え、40℃で30分間攪拌した。次いで、反応液に2.5容量%の水を

加え、攪拌後、静置して相分離させた。グリセリン、未反応アルコール及びアルカリの大部分を含む粗グリセリン相を釜底から除去して、残った液（粗脂肪酸アルキルエステル相）に対して、さらに2.5容量%の水を加え、静置して脂肪酸アルキルエステル相と水溶液相とに相分離させた。下層に相分離した少量のグリセリン及びアルカリを含む水溶液相を除去し、残った脂肪酸アルキルエステルを60℃に昇温して18時間静置した。下層に相分離してきた水を除去して、pHが中性の精製脂肪酸メチルエステル約640リットルを回収した。粗グリセリン相は、約130リットル（水分及び脂肪酸アルカリ金属塩を含む）であった。

【0084】〔実施例17〕内容積1m³の攪拌機付き反応釜に、予め加熱脱水処理（80℃で1時間熱処理後水分を除去）した生大豆油681kgを仕込み、40℃で攪拌しながらKOH濃度4重量%の無水メタノール溶液103リットルを加え、40℃で30分間攪拌した。攪拌を止めて、反応釜の底部から反応混合物を抜き出して、第一の沈降槽に移送した。

【0085】第一の沈降槽を静置して、相分離させた後、中段から脂肪酸メチルエステル相を抜き出して反応釜に戻し、そこに、5容量%のメタノール含有水溶液を6容量%加えた。次に、反応釜の底部から混合液を抜き出して第二沈降槽に移送した。反応釜での滞留時間を7分間、第一沈降槽の滞留時間を20分間、反応釜を通過させたときの滞留時間を5分間、そして、第二沈降槽での滞留時間を18時間とした。第二沈降槽を60℃に昇温し、18時間静置した。上層の脂肪酸メチルエステル相は、pHが中性で、透明な液体であった。

【0086】第二沈降槽の底部には、約50リットルのメタノール（水分を含む）が沈降しており、上層からは、脂肪酸メチルエステル約650リットルを回収することができた。一方、第一沈降槽には、約110リットルのグリセリン（脂肪酸アルカリ金属塩を含む）が残っていた。

【0087】〔実施例18〕実施例17において、反応釜の底部から抜き出した反応混合物を第一沈降槽に移送するのではなく、遠心分離器に移送して、2,000rpmの遠心力を加えて、脂肪酸メチルエステル相とグリセリン相とに相分離させた。脂肪酸メチルエステル相を分離して、再度、遠心分離器に移送し、2,000rpmの遠心力を加えて、脂肪酸メチルエステルと他の成分とを相分離させた。その結果、pHが中性で透明な精製

脂肪酸メチルエステルが得られた。

【0088】〔軽油代替燃料としての燃費の測定〕各実施例で得られた脂肪酸メチルエステルをジーゼルエンジン搭載排気量2000ccの乗用車の燃料として使用し、約1月間、一定距離を走行したときの燃料消費量で、軽油と比較した。何れも油の消費量は、同等であった。

【0089】〔自動車排ガスの測定〕停止中の乗用車の排気ガスを沪紙法（一定流量の排ガスを円形沪紙に通し着色の度合いで比較）で測定した。その結果、脂肪酸メチルエステルを燃料として用いた場合、円形沪紙に付いた炭素粒子は、軽油で運転した乗用車の場合の半分以下であった。また、脂肪酸メチルエステルを燃料として用い、一定量のエンジン排ガスをn-ヘキサンに吸収させ、ガスクロマトグラフィーで芳香族炭化水素を測定したところ、芳香族炭化水素は検出できなかった。

【0090】〔切削油及び潤滑油の用途〕各実施例で得られた脂肪酸メチルエステルは、金属表面に広がり易く（界面張力が小さい）、切削油として使用したとき、切削面が滑らかで、刃も長持ちし、削り面は錆びにくかった。また、錆び付いて固着し、動かなくなった金属ボルトを脂肪酸メチルエステルに浸漬しておくと、動くようになった。さらに、脂肪酸メチルエステルは、金属の潤滑油としても有用である。脂肪酸メチルエステルと界面活性剤を併用すると、切削油と潤滑油としての作用がさらに向上する。

【0091】〔グリセリンの用途〕本発明の製造方法で回収されたグリセリンは、凝固点が-20℃以下であり、不凍液として使用することが可能であった。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、比較的簡単かつ安価な処理手段により、油脂から精製された脂肪酸アルキルエステル及びグリセリンを製造することができる。本発明の方法により得られた脂肪酸アルキルエステルは、脂肪酸アルカリ金属塩やアルカリを含まず、軽油代替燃料として使用することができ、しかも燃焼排ガス中の有害物質を大幅に減少させることができるので、健康被害の問題を生じることがない。また、脂肪酸アルキルエステルは、切削油、潤滑油、防錆油、洗浄油などとしても有用である。本発明の方法で同時に生産されるグリセリンは、簡単な手段で精製することができ、不凍液など各種用途に使用することができる。